

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-058052

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-221816

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1998

(72)Inventor : MABUCHI AKIHIRO  
FUJIMOTO HIROYUKI  
FUJIWARA MASARU  
TOKUMITSU KATSUHISA  
KAKAZU TAKANORI

(54) NEGATIVE ELECTRODE CARBON MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material, in which discharge capacity reaches about 350-370 Ah/kg which close to is theoretical capacity, initial efficiency is kept higher than 90%, and specific surface area is less than 3 m<sup>2</sup>/g, when it is used as a negative electrode material of a lithium secondary battery.

SOLUTION: This carbon material is formed by impregnating a graphite-based material acting as a core material in organic compound at 10-300° C, separating it from the organic compound, adding organic solvent to this separated carbon material, cleaning and treating them at 10-300° C, carbonizing them, crushing and/or classifying them, and adjusting their grain sizes. The surface of particles comprising the carbon particles or carbon particles aggregate is covered by low crystalline carbon, plane spacing (d002) of a plane (002) in an X-ray wide-angle diffraction method is  $d002 \leq 0.337(\text{nm})$ , and in ESR spectrum measured at cryogenic temperature below 10 K, line width of at least one peak of peaks belonging to carbon and appearing at 3200-3400 gauss is not less than 100 gauss.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58052

(P2000-58052A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-221816

(22) 出願日 平成10年8月5日 (1998.8.5)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 馬淵 昭弘

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 藤本 宏之

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極炭素材、その製造方法および負極炭素材を使用するリチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の負極材として使用した場合に、放電容量が理論容量に近い350~370Ah/kg程度にも達し、しかも初期効率90%以上を維持し、かつそれ自体の比表面積が3m<sup>2</sup>/g未満である炭素材、その製造方法、その様な炭素材からなるリチウム二次電池用の負極材料および負極、ならびにこの様な負極を備えたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 下記の特性を備えた芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に10~300℃で浸漬し、有機化合物から分離し、この分離した炭素材に有機溶媒を加えて10~300℃で洗浄処理した後、炭化し、解砕および/または分級して粒度調整することにより得られる、炭素粒子または炭素粒子集合体からなる粒子の表面が低結晶性炭素で覆われているリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法：  
(A) X線広角回析法による(002)面の面間隔(d002)が、d002 ≤ 0.337nmであること、および(B) 10K以下の極低温で測定したESRスペクトルにおいて、3200~3400gaussに現れる炭素に帰属されるピークのうち少なくとも1つのピークの線幅が100gauss以上であること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の特性を備えた芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に10～300℃で浸漬し、有機化合物から分離し、この分離した炭素材に有機溶媒を加えて10～300℃で洗浄処理した後、炭化し、解砕および／または分級して粒度調整することにより得られる、炭素粒子または炭素粒子集合体からなる粒子の表面が低結晶性炭素で覆われているリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法：(A) X線広角回析法による(002)面の面間隔(d002)が、 $d_{002} \leq 0.337\text{nm}$ であること、および(B) 10K以下の極低温で測定したESRスペクトルにおいて、3200～3400gaussに現れる炭素に帰属されるピークのうち少なくとも1つのピークの線幅が100gauss以上であること。

【請求項2】 炭化を真空下で行う請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 有機化合物が、炭素化可能な材料である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 炭素化可能な材料が、ピッチおよび／またはタールである請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1の方法により得られ、炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が、低結晶性炭素で覆われている炭素材。

【請求項6】 窒素によるBET比表面積が、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 未満である請求項5に記載の炭素材。

【請求項7】 請求項6に記載の炭素材を構成要素として用いるリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項8】 請求項7に記載の負極材料を用いるリチウム二次電池用負極。

【請求項9】 請求項8に記載の負極を用いる非水系リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い放電容量と初期効率とを有し、安全性の高いリチウム二次電池用の負極炭素材に関する。

【従来の技術】 黒鉛を用いるリチウム二次電池用負極材については、特開昭57-208079号公報（特公昭62-23433号公報）をはじめとして、数多くの出願が行われている。しかしながら、理論容量（ $372\text{Ah/kg}$ ）に近い $350\sim 370\text{Ah/kg}$ 程度の高い放電容量と90%以上という初期効率を発揮させるとともに、その比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるという特性を備えた黒鉛系材料を得ることは、困難であった。すなわち、リチウム二次電池用負極として（リチウムの担持体）として、黒鉛を用いる場合、一般に $\text{LiC}_6$ という組成から求められる理論的な容量は、 $372\text{Ah/kg}$ （炭素ベース）である。しかるに技術的な進歩の著しい電子機器の性能向上に対処するためには、電池の性能もこれに対応して飛躍的に向上させなければならない状況下にある。それに伴って、リチウム二次電池負極に対する要求も高くなってきており、負極容量に関しても $372\text{Ah/kg}$ という理論容量に近い高容量が必要となってきた。

る。しかしながら、放電容量を向上させることができたとしても、90%以上という高い初期効率を同時に達成することができない場合が多い。また、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を有する炭素を負極として用いる場合には、負極炭素の表面で起こる副反応が電池内部の温度上昇の引き金となり、安全性を低下させる危険性が指摘されている。

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、リチウム二次電池の負極材として使用した場合に、放電容量が理論容量に近い $350\sim 370\text{Ah/kg}$ 程度にも達し、しかも初期効率が90%以上を維持し、かつそれ自体の比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 未満である炭素材、その製造方法、その様な炭素材からなるリチウム二次電池用の負極材料および負極、ならびにこの様な負極を備えたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の様な技術の現状を考慮しつつ、鋭意研究を重ねた結果、芯材となる炭素材（後述する処理により、結晶構造中に局在電子を含むに至った黒鉛系材料）をタール、ピッチなどの炭素化可能な有機化合物に浸漬させた後、炭化することにより、炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の表面が低結晶性炭素で覆われている炭素材が得られること、そしてこの様にして得られた改質炭素材が、リチウム二次電池用の負極材料として優れた特性を備えていることを見出した。即ち、本発明は、下記のリチウム二次電池用負極炭素材、その製造方法および負極炭素材を使用するリチウム二次電池を提供するものである；

1. 下記の特性(A)および(B)を備えた芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に10～300℃で浸漬し、有機化合物から分離し、この分離した炭素材に有機溶媒を加えて10～300℃で洗浄処理した後、炭化し、解砕および／または分級して粒度調整することにより得られる、炭素粒子または炭素粒子集合体からなる粒子の表面が低結晶性炭素で覆われているリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法：

(A) X線広角回析法による(002)面の面間隔(d002)が、 $d_{002} \leq 0.337\text{nm}$ であること、および(B) 10K以下の極低温で測定したESRスペクトルにおいて、3200～3400gaussに現れる炭素に帰属されるピークのうち少なくとも1つのピークの線幅が100gauss以上であること。

2. 炭化を真空下で行う上記項1に記載の製造方法。

3. 有機化合物が、炭素化可能な材料である上記項1または2に記載の製造方法。

4. 炭素化可能な材料が、ピッチおよび／またはタールである上記項3に記載の製造方法。

5. 上記項1の方法により得られ、炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が、低結晶性炭素で覆われている炭素材。

6. 窒素によるBET比表面積が、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 未満である上記項5に記載の炭素材。

7. 上記項6に記載の炭素材を構成要素として用いるリチウム二次電池用の負極材料。

8. 上記項7に記載の負極材料を用いるリチウム二次電池用負極。

9. 上記項8に記載の負極を用いる非水系リチウム二次電池。

【発明の実施の形態】本発明においては、先ず、放電容量の増大と初期効率の向上とを同時に達成するために、黒鉛系炭素材の黒鉛結晶構造中に意図的に局在電子を生成させることを必要とする。本発明において用いる黒鉛系炭素材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化されたメソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維などが挙げられる。その平均粒径(炭素繊維の場合には、平均繊維径)は、通常0.1~150 $\mu$ m程度であり、より好ましくは1~100 $\mu$ m程度である。これらの黒鉛系炭素材は、X線広角回析法による(002)面の面間隔(d002)が、 $d002 \leq 0.337$ nmであることを必須とする。黒鉛結晶構造中に局在電子を生成させる一つの手法は、黒鉛系炭素材の摩砕である。種々存在する摩砕方法の中でも、石臼式のミルを使用して高速回転で機械的に摩砕する方法が、より好ましい。この摩砕処理の前後では、粒径はほとんど変化しないため、通常の粉碎処理において発生する微粒子は、ほとんど生成されない。しかも、電子顕微鏡写真観察によっても、粒子形状が幾分球状に近くなっていることが確認されているので、炭素材粒子表面の凸部の摩砕だけが優先的に起こっているものと推測される。すなわち、石臼式のミルにおいては、砥石表面が粗く、多数の凹凸が存在している。従って、砥石間のクリアランスをゼロとした場合にも、隙間が形成されるので、そこを通過する炭素材粒子の表面の一部のみが削り取られるためであると推測される。そして、この摩砕処理により、炭素材表面でC-C結合が切断され、局在電子が増加するものと推測される。黒鉛構造中に存在する局在電子を確認する方法の一つとして、電子スピン共鳴法(ESR)がある。ESRは、磁場中に置いたサンプルにマイクロ波を照射し、その吸収量を磁場強度を走査しながら測定することにより、サンプル中の不対電子の量と状態を評価する方法である。通常の黒鉛結晶を検査対象とする場合には、主に伝導電子のESR信号が検出され、その形状はダイソン型と呼ばれる非対称なプロファイルを与える。これは炭素粒子の大きさが、入射するマイクロ波の表皮効果以上であるために生じる変形であり、25 $\mu$ m程度以下の粒子を対象とする場合には、正常なESRスペクトルが得られ、3200~3400gaussの範囲にシグナルの中心が現れる。ESRスペクトルは、一般に一次微分型で出力されるため、線幅は、上下のピーク間距離として求めることができる。測定温度を室温から10K程度の極低温まで下げていくと、局在電子のピークが大きく観測されるようになる。伝導電子ESRスペクトルは、局在電子ESRスペクトルと異なり、そのピーク強度の測定温度に対す

る依存性がほとんどなく、その線幅も小さい。このことを出発点として、本発明者は、炭素中に存在する局在電子の量と理論放電容量以上の容量との間に相関関係が存在することを見出した。すなわち、黒鉛系材料においては、極低温で観測される局在電子に相当する比較的大きい線幅(100gauss以上)とリチウム二次電池負極としての放電容量との間に、顕著な相関関係があることを見出した。従って、本発明で使用する黒鉛系材料においては、10K以下の極低温で測定したESRスペクトルにおいて、3200~3400gaussに現れる炭素に帰属されるピーク中の少なくとも一つのピークの線幅が100gauss以上であることを必須とする。次に、比表面積の低減に関しては、上記の方法で得られた黒鉛系材料粒子または粒子集合体からなる二次粒子の周囲の表面を低結晶性炭素で覆うことが、極めて有効であることを見出した。低結晶性炭素による黒鉛系材料粒子の被覆処理は、芯材となる黒鉛系炭素材粒子を温度10~300℃程度、より好ましくは50~200℃程度でタール、ピッチなどの有機化合物の少なくとも一種に浸漬し、有機溶媒により洗浄し、炭化することにより、行われる。洗浄操作において使用する有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、キノリン、メタノール、石炭系軽油・中油、石油系軽油・中油などが例示される。これらの有機溶媒は、単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。次いで、低結晶性炭素で被覆された黒鉛系材料粒子を必要に応じて、解砕し、所定の粒子径に分級することにより、所望の負極用炭素材を得る。芯材としての黒鉛粒子は、低結晶性炭素により少なくとも部分的に被覆されていれば良い。被覆率を高めるためには、芯材となる黒鉛粒子の有機化合物への浸漬操作および炭化操作を繰り返し行えば良く、芯材の完全被覆も可能である。なお、本発明において、“低結晶性炭素”とは、黒鉛系材料粒子を有機化合物で被覆し、有機溶媒で洗浄した後、黒鉛系材料粒子表面に残留する易黒鉛化性炭素を900~1300℃程度の温度で焼成することにより形成される炭素を意味する。本発明においては、芯材となる黒鉛系材料の周囲を被覆している低結晶性炭素の量、すなわち低結晶性炭素の厚さ(以下、単に「被覆厚さ」という)は、芯材を有機化合物(以下「ピッチ」を以て代表させる)に浸漬する温度および/または時間、洗浄に際して使用する有機溶媒の種類および/または洗浄時間および/または洗浄温度などを適宜選択することにより、自由に調整することができる。例えば、ピッチへの浸漬時間を長くすると、その時間に比例してピッチの厚さ(炭化処理後の低結晶性炭素の厚さ)が大きくなり、逆に浸漬時間を短くすると、ピッチの厚さ(低結晶性炭素の厚さ)が小さくなる。さらに、洗浄力の強い有機溶媒を用いるか、或いは洗浄時間を長くするか、或いは洗浄温度を高くすると、ピッチの厚さが小さくなる。逆に、洗浄力の弱い有機溶媒を用いるか、或いは洗浄時間を短くするか、或いは洗浄温

度を低くすると、ピッチの厚さが大きくなる。本発明による顕著な効果は、主として、上記の局在電子の生成と比表面積の低減とにより達成されるものである。本発明によるリチウム二次電池は、常法に従って、上記の改質黒鉛材料からなる負極材料と公知の正極および電解液とを組み合わせることにより、作成することができる。

【発明の効果】本発明によれば、以下の様な効果が達成される。粒子表面にある凸部を摩砕することにより、黒鉛結晶構造中に局在電子を意図的に生成させた後、その粒子または粒子の集合体を低結晶性炭素で覆った改質黒鉛系材料は、未処理の黒鉛系材料粒子に比して、リチウム二次電池の負極材料として、放電容量が10~20%程度高く、かつ初期効率も90%以上と高く、かつ比表面積も3m<sup>2</sup>/g未満と小さいものとなる。従って、同一性能の電池においては、リチウム二次電池負極の体積および重量を著しく低減でき、かつ安全性を高めることができる。

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、10Kの極低温ESR測定は、Bruker社製のESR測定器(ESP350E)を用いて行った。また、BET比表面積の測定に際しては、吸着ガスとして窒素を用いた。

#### 実施例1

##### \*黒鉛の改質(1)

マダガスカル産粒状天然黒鉛(平均粒径9.8μm)100gに3倍量(重量)の水を加え、混合した後、石臼式の摩砕機(増幸産業製、「MKCA6-3」)で摩砕した。その際、摩砕機の作動条件は、砥石間のクリアランスを0μmとし、砥石の回転数を600rpmに設定した。摩砕後のサンプルを濾過した後、乾燥機で乾燥した。

##### \*黒鉛の改質(2)

上記で得られた黒鉛系材料50gをタール(軟化点80℃)100gに200℃で2時間浸漬した後、トルエンにより80℃で1時間洗浄し、窒素雰囲気中1000℃で炭化した後、解砕・分級による粒度調整を施し、平均粒径約10μmの改質炭素材料粒子を得た。

##### \*炭素極(作用極)の作成

上記で得られた改質黒鉛系材料92重量部とポリフッ化ビ\*

\*ニリデン8重量部とを混合し、適量のN-メチルピロリドンに分散させ、攪拌した後、スラリー状とした。このスラリー状の黒鉛含有混合物を電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗布した。次いで、これを110℃で30分間乾燥させ、ロールプレス機によりプレスした。この電極から、1cm<sup>2</sup>の塗布部だけを残した電極を切り出し、炭素極とした。得られた電極をさらに200℃で6時間の真空乾燥を行った。

##### \*試験セルの組立

上記の様にして得られた炭素極に対して、対極として10分量のリチウム金属を使用した。また、電解液として1mol/lの濃度にLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)を用い、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いて、リチウム二次電池を作成した。

##### \*電極特性の測定

次いで、上記で得られたリチウム二次電池の充放電特性を測定した。測定は、充電がリチウム極に対して1mVまで1mA/cm<sup>2</sup>で定電流充電した後、1mVで定電位充電をトータルで12時間かけて行った。放電は1mA/cm<sup>2</sup>の定電流放電でリチウム極に対して2.0Vまで行った。放電容量は、カット電圧が1.0Vの時の容量である。

##### 比較例1

黒鉛の改質(1)の工程を行わない以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製し、同様にしてその評価を行った。

##### 比較例2

黒鉛の改質(2)の工程を行わない以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製し、同様にしてその評価を行った。

30

##### 比較例3

黒鉛の改質(1)と黒鉛の改質(2)の工程を行わない以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製し、同様にしてその評価を行った。実施例1ならびに比較例1~3の結果を下記表1に示す。

【表1】

	ESRの線幅 (Gauss)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	放電容量 (Ah/kg)	初期効率 (%)
実施例	250	2.1	361	91.8
比較例1	84	1.7	345	90.6
比較例2	255	4.1	371	91.3
比較例3	83	4.3	365	85.8

表1に示す結果から、本発明によるリチウム二次電池が高い放電容量と初期効率とを兼ね備えていることが明らかである。

かである。

BEST AVAILABLE COPY

## フロントページの続き

- (72) 発明者 藤原 賢  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内
- (72) 発明者 徳満 勝久  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内
- (72) 発明者 嘉数 隆敬  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

F ターム(参考) 4G046 EA02 EB04 EB06 EB13 EC02  
EC05 EC06  
5H003 AA02 BA02 BA04 BB02 BC01  
BC05 BC06 BD01 BD05  
5H014 AA02 BB01 BB03 BB06 BB08  
CC01 EE08 HH00 HH06 HH08  
5H029 AJ03 AL07 AM03 AM05 AM07  
CJ01 CJ02 CJ12 CJ28 DJ16  
DJ17 HJ07 HJ12 HJ13 HJ14

BEST AVAILABLE COPY